

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- ◉ BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-288473

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月18日

H 01 L 31/04  
31/10

6851-5F  
6819-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光起電力装置

⑯ 特 願 昭60-131285

⑰ 出 願 昭60(1985)6月17日

⑱ 発 明 者 邑 田 健 治 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

⑲ 発 明 者 岸 靖 雄 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

⑳ 出 願 人 三洋電機株式会社 守口市京阪本通2丁目18番地

㉑ 代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 光起電力装置

2. 特許請求の範囲

(1) 透光性支持基板の平坦面に受光面電極、半導体光活性層及び背面電極をこの順序で積層した光起電力装置であって、上記受光面電極は平均粒径約500～2000Åの透光性導電酸化物からなると共に、この受光面電極は半導体活性層との界面側に高低差約1000～5000Å、凸部と凸部との間隔約2000～10000Åの凹凸面を備えたことを特徴とした光起電力装置。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は光照射を受けると起電力を発生する光起電力装置に関し、例えば太陽光発電等に利用される。

(ロ) 従来の技術

ガラス等の透光性基板上に受光面電極、半導体光活性層及び背面電極をこの順序で積層せしめた光起電力装置は例えば特公昭53-37718号公報や米

国特許第4,281,208号明細書に開示された如く既に知られている。通常上記受光面電極として電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、スプレー法等によって形成される酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)等に代装される透光性導電酸化物(以下IOCと称す)の単層或いは積層構造が用いられる。

然し乍ら、斯るIOCから受光面電極を形成すると、このIOCの屈折率は約2.0前後であるのに対し、それと接する半導体光活性層の屈折率は上記2.0より大きく例えばアモルファスシリコン、アモルファスシリコンカーバイド、アモルファスシリコンゲルマニウム等のアモルファスシリコン系半導体にあつては約4.0前後であるために、支持基板側から入射した光は上記屈折率の差に基づき受光面電極と光活性層との界面に於いて反射し、光電変換動作する光活性層に入射する光量を減少せしめる原因となっていた。

昭和60年春季応用物理学会予稿集第439頁29p-U-14に開示された先行技術は、受光面電極と光活

性層との界面に於ける反射特性が、界面形状に著しく影響される点に鑑み受光面電極の光活性層側界面を凹凸状となし光活性層に入射する光量の増大を図ることを提案している。

一方、上述の如き一般的なICOの形成技術によれば、形成するICOの平均粒径によって受光面電極の表面形状が決定されるために、斯るICOの平均粒径が約500～2000Å程度であることからして、従来の受光面電極の表面形状は凹凸の高低差約200～1000Å、凸部と凸部との間隔約500～2000Åと小さな凹凸形状を呈するに止まっていた。従って、一般的なICOを受光面電極とした光起電力装置にあっては、斯るICOの受光面電極と光活性層との界面に於ける反射損失が大きく、光電変換効率を低下せしめる要因となっていた。

そこで、更に大きな凹凸を形成するために、ICOの粒径を大きくすることが試みられた。例えばICOの平均粒径を約2000～10000Åとすると、凹凸の高低差約1000～5000Å、凸部と凸部との間隔約2000～10000Å程度の凹凸形状が得られるもの

の、この凹凸形状を実現するためには平均粒径の大きなICOを使用しなければならず、比抵抗の増大、光透過率の減少及び支持基板との密着力の低下を招く原因となり、光起電力装置の受光面電極としては不適切である。

これに対し、上記応用物理学会予稿集に開示された先行技術によれば支持基板表面に予め凹凸を設け、その凹凸表面に沿ってICOを形成することによって、通常の粒径のICOを用いても大きな凹凸面を持つ受光面電極が得られる。ところが、今度は支持基板表面を受光面電極として要求される数1000Åのオーダに凹凸加工することが非常に難しく量産性が低いと云う欠点である。

#### (ハ) 発明が解決しようとする問題点

本発明は光起電力装置の受光面電極と半導体光活性層との界面に於ける入射光の反射損失と、比抵抗の増大、光透過率の減少及び支持基板との密着力の低下を同時に解決しようとするものである。

#### (ニ) 問題点を解決するための手段

本発明は上記問題点を解決するために、受光面電極は平均粒径約500～2000ÅのICOからなると共に、この受光面電極は半導体光活性層との界面側に高低差約1000～5000Å、凸部と凸部との間隔約2000～10000Åの凹凸面を備えたことを特徴とする。

#### (ホ) 作用

上述の如く半導体光活性層との界面側に高低差約1000～5000Å、凸部と凸部との間隔約2000～10000Åの凹凸面を備えた平均粒径約500～2000ÅのICOからなる受光面電極を用いることによって、斯る受光面電極は光起電力装置として好適な凹凸形状を受光面電極と半導体光活性層との界面に形成する。

#### (ヘ) 実施例

第1図は本発明光起電力装置の一実施例を模式的に示す断面図であって、(1)はほぼ平坦な絶縁表面を持つ透光性の支持基板、(2)は上記支持基板の絶縁表面に沿って形成されたICOからなる受光面電極、(3)は上記受光面電極(2)の凹凸面

(2tex)上に例えば前記先行技術に開示された如きプラズマCVD法等によりその内部にp<sub>in</sub>、p<sub>n</sub>等の周知の半導体接合が形成されたアモルファスシリコン系の半導体光活性層、(4)はこの光活性層(3)の背面に形成されたアルミニウム(Al)、銀(Ag)或いはICO/Ag等の単層或いは積層構造の背面電極で、上記光活性層(3)に支持基板(1)及び受光面電極(2)を透過して光照射がなされると、斯る光活性層(3)中に於いて光キャリアが発生し、この光キャリアの移動により受光面電極(2)と背面電極(4)との間に起電力が発生する。

而して、本発明の特徴は上記支持基板(1)のほぼ平坦な絶縁表面に配置され光電変換動作する半導体光活性層(3)と接する界面側が凹凸面(2tex)をなす受光面電極(2)の構造にある。即ち、本発明光起電力装置の受光面電極(2)として用いられるICOは通常の形成方法により得られる約500～2000Åの平均粒径であるにも拘らず、高低差(h)約1000～5000Å、凸部と凸部との間隔(d)約2000～10000Åのほぼ三角錐状凹凸面(2tex)を備

えている。

第2図は乃至第4図は斯る凹凸面(2tex)の加工方法を模式的に表わしている。先ず第2図の如く、ガラス等の透光性支持基板(1)のほぼ平坦な絶縁表面に沿って周知の電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、スプレー法等によって形成された平均粒径約500~2000ÅのIC0層(5)被着した電極基板を準備する。上記IC0層(5)は、例えば基板温度300°C、酸素分圧 $4 \times 10^{-4}$ Torrの形成条件に基づいて電子ビーム蒸着法により得られた5%の $\text{SnO}_x$ をドーパした $\text{In}_2\text{O}_3$ からなり、上述の如く約500~2000Åの平均粒径を備え、膜厚約1500~7000Åに被着されている。

第3図の工程では、上記支持基板(1)のほぼ平坦面に沿って被着されていたIC0層(5)がその露出面から支持基板(1)に向かってエッチング処理が施される。使用されるエッチング液としては上記 $\text{In}_2\text{O}_3$ のIC0層(5)に対して $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3=500\text{cc}:600\text{cc}:100\text{g}$ のものが好適であり、他に王水も利用可能である。斯るエッチング処理に於いて、

IC0層(5)はその露出面から順次エッチング除去されるもののIC0層(5)のエッチングレートの異方性に起因して、先ず第3図に示す如くエッチングレートの高い部分からエッチングが始まるために、断面台形状となる。

第4図は第3図のエッチング処理が終了した状態を示している。即ち、斯るエッチング処理はIC0層(5)の厚み方向の途中までとし、その露出面が光起電力装置の受光面電極(2)として好適な微細な凹凸を持つまで行ない、例えば高低差約1000~5000Å、凸部と凸部の間隔約2000~10000Åのはほぼ三角錐状の凹凸面(2tex)が付与された受光面電極(2)が形成される。例えば上記エッチング液、液温約25°Cの条件に於いて20~40分程度で上記微細な凹凸面(2tex)が得られる。

第5図及び第6図は上記エッチング処理により凹凸化される前のIC0層(5)の粒子構造を示す走査顕微鏡写真であって、第5図は断面状態であり、第6図は露出面に対して傾斜角80度の方角から臨んだ状態で、両者の倍率は等しくなく写真の

下段に夫々のスケールが記してある。第7図及び第8図は上記第5図及び第6図に示されたIC0層(5)を上記エッチング処理により凹凸化した後の受光面電極(2)の粒子構造を示す走査顕微鏡写真であって、第7図は第5図と同倍率の断面状態であり、第8図は第6図と同倍率の露出面(凹凸面(2tex))に対して傾斜角80度の方角から臨んだ状態である。

尚、参考までに第9図及び第10図に第3図に相当する凹凸加工の途中状態に於けるIC0層(5)の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方角から臨んだ状態の走査顕微鏡写真を示す。

この顕微鏡写真からIC0層(5)の異方性エッチングレートにより、その露出面から支持基板(1)方向に均一にエッチング除去されことなく凹凸面(2tex)が形成されていることは明らかである。

この様にして凹凸面(2tex)が付与されたIC0の受光面電極(2)を組み込んだ光起電力装置を評価するために、斯る凹凸面(2tex)に上記特公昭53-377

18号公報に示されたpin接合を有するアモルファスシリコンの半導体光活性層(3)とアルミニウム電極の背面電極(4)とを順次積層した光起電力装置を作製し、その反射率をほぼ可視光帯域に亘って測定したところ、第11図の反射特性を得た。一方、斯る本発明の凹凸加工されたIC0を受光面電極(2)とした光起電力装置に代って、第2図及び第7図、第8図に示した凹凸加工する以前のIC0層(5)を受光面電極とした光起電力装置の反射特性を測定し、その結果が第12図に示してある。斯る第12図の反射特性を見ると、約450nm、約650nm以上の波長に対して断続的に20%以上の反射率を呈していたのに対し、本発明による凹凸な受光面電極(2)を用いた光起電力装置に於いては約400~800nmの可視光帯域に亘ってほぼ一定した10%以下の反射率を呈するに止まった。この反射率の低減は光電変換作用をなす半導体光活性層(3)内に多くの光を入射せしめることを意味し、この様な光起電力装置にあっては光電変換率を上昇せしめることができる。

第13図乃至第16図は本発明の比較例として従来の技術の項で述べた支持基板(1)に予め凹凸表面(1tex)を付与し、その凹凸表面(1tex)上にIC0層(5)を形成したものを示し、第13図は模式的断面図、第14図はそのIC0層(5)の粒子構造の断面状態を示す走査顕微鏡写真、第15図は同じく粒子構造を傾斜角80度の方向から臨んだ走査顕微鏡写真及び第16図は斯る粒子構造のIC0層(5)を光起電力装置の受光面電極としたときの反射特性図である。斯る走査顕微鏡写真の倍率は、第14図は第5図及び第7図と同じであり、第15図は第6図及び第8図と同一である。また反射特性を測定する光起電力装置の半導体光活性層(3)及びアルミニウムの背面電極(4)ともに第11図、第12図のものと同時に形成されている。従って、この先行技術に開示されたIC0層(5)を光起電力装置の受光面電極として用いても、本発明の凹凸加工された受光面電極(2)を備えた光起電力装置の反射特性に対して特に600nmの長波長帯域で劣っていることが明らかである。

す走査顕微鏡写真、第9図及び第10図は第3図に相当する凹凸加工の途中状態に於ける透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態の走査顕微鏡写真、第11図は本発明光起電力装置の反射特性図、第12図は従来装置の反射特性図、第13図は本発明の比較例として用いられた透光性導電酸化物基板の模式的断面図、第14図及び第15図は上記第13図に示した本発明比較例に於ける透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態を示す走査顕微鏡写真、第16図は本発明比較例の反射特性図、を夫々示している。

(1)…透光性支持基板、(2)…受光面電極、  
(2tex)…凹凸面、(3)…半導体光活性層、(4)…背面電極。

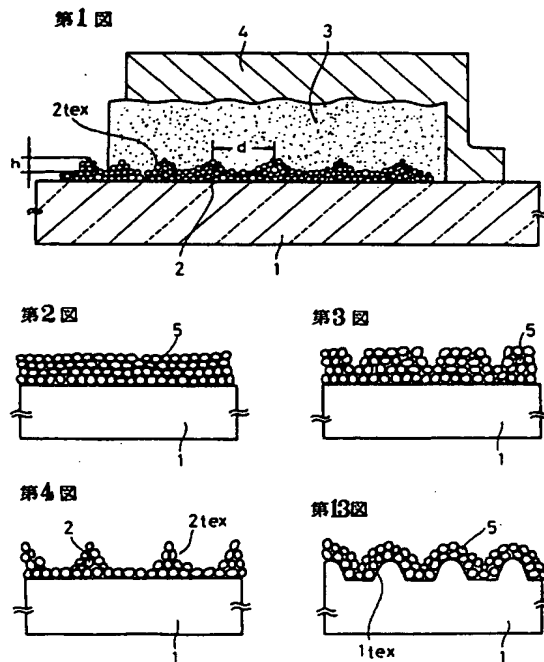
出願人 三洋電機株式会社  
代理人 弁理士 佐野静夫

#### (ト) 発明の効果

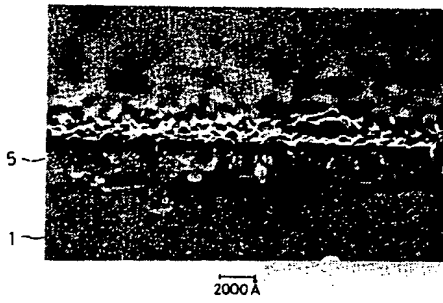
本発明は以上の説明から明らかな如く、半導体光活性層との界面側に高低差約1000～5000Å、凸部と凸部との間隔約2000～10000Åの凹凸面を備えた平均粒径約500～2000ÅのIC0からなる受光面電極を用いたので、受光面電極と半導体光活性層との界面に於ける入射光の反射損失と、比抵抗の増大、光透過率の減少及び支持基板との密着力の低下を同時に解決することができ、光電変換効率を総合的に上昇せしめ得る。

#### 4. 図面の簡単な説明

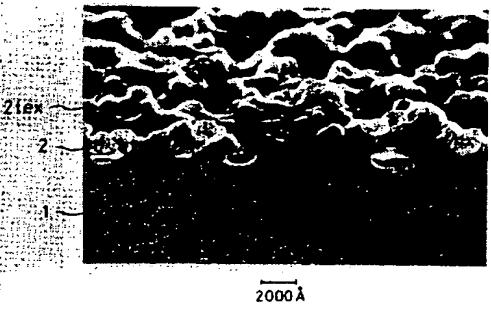
第1図は本発明光起電力装置の一実施例を示す模式的断面図、第2図乃至第4図は本発明光起電力装置に用いられる受光面電極の凹凸化方法を説明するための状態別模式的断面図、第5図及び第6図は凹凸化される前の透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態を示す走査顕微鏡写真、第7図及び第8図は凹凸化された後の透光性導電酸化物の粒子構造断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態を示す走査顕微鏡写真、第9図及び第10図は第3図に相当する凹凸加工の途中状態に於ける透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態の走査顕微鏡写真、第11図は本発明光起電力装置の反射特性図、第12図は従来装置の反射特性図、第13図は本発明の比較例として用いられた透光性導電酸化物基板の模式的断面図、第14図及び第15図は上記第13図に示した本発明比較例に於ける透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態を示す走査顕微鏡写真、第16図は本発明比較例の反射特性図、を夫々示している。



第5図



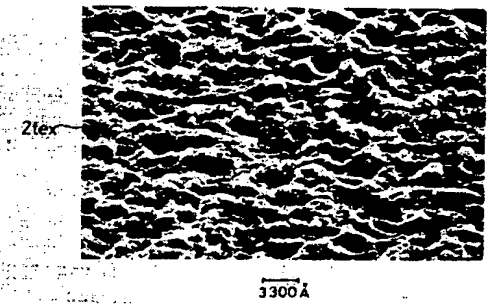
第7図



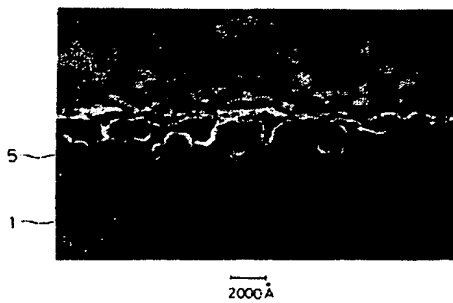
第6図



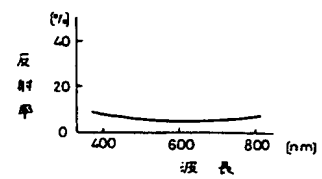
第8図



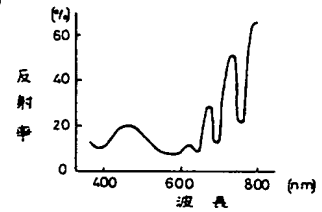
第9図



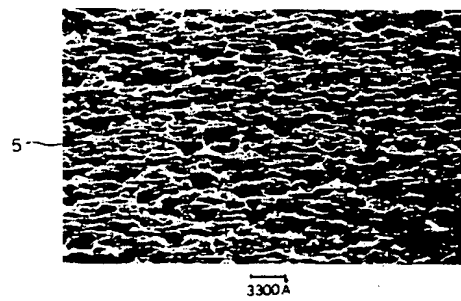
第11図



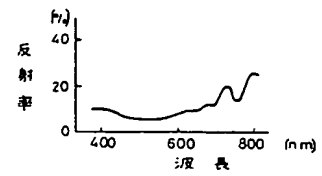
第12図



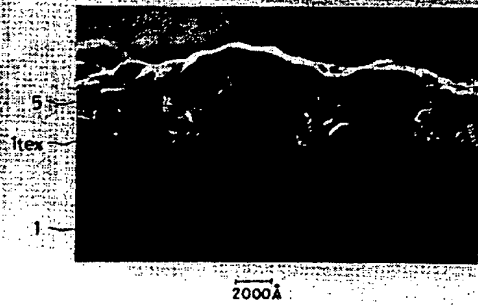
第10図



第13図



第14図



第15図

